

0-785327

На правах рукописи

БАВИЛОВ ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ИЗОПРЕНА
ИЗ 1,3-ДИОКСОЛАНА И ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛА**

05.17.04 - Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Казань – 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ахмедьянова Раиса Ахтямовна

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Сафин Дамир Хасанович

кандидат химических наук, доцент
Егорова Светлана Робертовна

Ведущая организация: ОАО Научно-исследовательский
институт «Ярсинтез», г. Ярославль.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



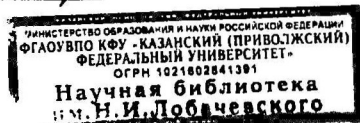
0000681105

— 2 декабря 2010 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет».

Электронный вариант автореферата размещен на официальном сайте Казанского государственного технологического университета (www.kstu.ru).

Автореферат разослан «5» ноября 2010 г.



Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изопрен (3-метилбутадиен-1,3) используется в качестве мономера в производстве синтетического изопренового каучука, бутилкаучука, новых видов сополимерных каучуков и т.д. В России в промышленном масштабе изопрен получают – двухстадийным дегидрированием изопентана, взаимодействием изобутилена и формальдегида, а также переработкой пиролизной фракции углеводородов C_5 совместно с продуктами дегидрирования изопентана.

Двухстадийное дегидрирование изопентана из-за высокой энергоемкости считается морально устаревшим процессом, и основные перспективы развития связывают с производством изопрена из изобутилена и формальдегида.

В процессе синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида, последний используют в виде 37-40%-ного водного раствора – формалина, что приводит к появлению в системе большого количества воды, которая либо непосредственно участвует в образовании побочных продуктов, либо способствует протеканию реакций их образования. Кроме того, возникает проблема рекуперации формальдегида из разбавленных водных растворов и образуется значительное количество загрязненных сточных вод. Все это влечет за собой увеличение энергоемкости процесса, появление большого количества побочных продуктов и, как следствие, повышение себестоимости изопрена.

В течение последних 40-лет ведутся работы по созданию новых методов (и технологий) получения изопрена, среди которых можно отметить окисление изопентана или изоамиленов, синтез изопрена через метилаль и другие. Однако в ближайшей перспективе по ряду причин эти методы вряд ли могут претендовать на практическую реализацию. Все достижения в этой области связаны с совершенствованием существующих технологий.

Несмотря на большое количество работ в области получения изопрена на протяжении прошлого столетия и успехов, достигнутых при реализации «одностадийного» синтеза изопрена на АО «НКНХ», существует ряд проблем, которые на данный момент не решены: большой выход высококипящих побочных продуктов на тонну изопрена, большая энергоемкость процесса, большое количество сточных вод.

Для обеспечения конкурентоспособности синтетического изопренового каучука на мировом рынке важнейшим фактором является снижение его себестоимости, которая на 70% определяется себестоимостью изопрена.

В этой связи актуальной является разработка нового метода синтеза изопрена – мономера с использованием изобутилена и формальдегида, отличающегося энергосбережением, экологичностью и меньшей себестоимостью. Одним из решений этой проблемы является использование в синтезе изопрена «безводного» источника формальдегида – 1,3-диоксолана, в основе получения которого лежит обратимая реакция взаимодействия формальдегида и этиленгликоля.

Цель работы. Разработка нового метода синтеза изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии кислых катализаторов, установление закономерностей протекания реакций.

Научная новизна работы. Впервые осуществлен одностадийный синтез изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии кислых катализаторов.

Проведено комплексное изучение процесса, показавшее, что выход изопрена и селективность процесса определяются природой и концентрацией катализатора, соотношением реагентов, температурой, концентрацией исходного триметилкарбинола.

Показано, что введение в реакционную массу синтеза изопрена инертного растворителя повышает селективность процесса по изопрену, за счет снижения доли побочных реакций олигомеризации и соолигомеризации.

Установлены кинетические закономерности взаимодействия 1,3-диоксолана с триметилкарбинолом в присутствии катионообменных смол, рассчитаны начальные скорости расходования формальдегида и энергия активации реакции.

Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии установлен состав реакционной массы, образующейся при взаимодействии 1,3-диоксолана и триметилкарбинола. Показано, что наряду с изопреном в процессе образуются его предшественники: 4-метилентетрагидро-пиран, 4-метил-2,3-дигидропиран, диметилдиоксан, метилизопропилкетон, амиленовые спирты, разложением которых можно увеличить общий выход изопрена.

Практическая значимость работы. Разработана энергосберегающая и экологичная одностадийная технология получения изопрена взаимодействием 1,3-диоксолана и триметилкарбинола. Определены оптимальные условия проведения синтеза изопрена, обеспечивающие максимальный выход изопрена – 92% при минимальном содержании смол в реакционной массе.

Установлено, что наличие в 1,3-диоксолане метилового спирта не более 5% и воды не более 3-8% не оказывает влияния на взаимодействие 1,3-диоксолана и триметилкарбинола. Показана возможность рецикла этиленгликоля, выделяемого из реакционной массы синтеза изопрена.

Предложена принципиальная блок-схема производства изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола, рассчитан материальный баланс синтеза изопрена, определены расходные коэффициенты, проведено экономическое сравнение разработанной технологии с существующими.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на XIII Международной конференции молодых ученых и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» 2009 (Казань), IV международной студенческой научно-практической конференции «Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях» 2009 (Чистополь), Всероссийской молодежной конференции школы посвященной 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганиче-

ской химии XXI века» 2010 (Санкт-Петербург), V Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры — 2010» (Москва).

Данная работа была удостоена именной стипендии Мэра г. Казани (2009), является победителем конкурса У.М.Н.И.К. (Идель 2, 2010), работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК № 14.740.11.0383.

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в двух статьях журналов, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 113 наименований. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, включающего 27 таблиц и 34 рисунка.

Во введении обоснована актуальность, новизна, практическая значимость работы и определена цель исследования.

В первой главе изложено современное состояние производства изопрена и 1,3-диоксолана в Российской Федерации. Проведен анализ научно-технической и патентной по методам синтеза изопрена, как отечественных, так и зарубежных авторов.

Во второй главе приведены характеристики исходных реагентов, конечных продуктов и вспомогательных материалов. Изложены использованные в работе методики анализа исходных и полученных продуктов, методики обработки полученных результатов. Описаны методики синтеза изопрена и 1,3-диоксолана.

В третьей главе приведены результаты исследования взаимодействия 1,3-диоксолана и триметилкарбинола (или изобутилена) в условиях гомогенного и гетерогенного катализа. Приведены данные по влиянию технологических параметров на выход изопрена.

В четвертой главе приведены данные по влиянию примесей в 1,3-диоксолане на синтез изопрена. Предложена принципиальная технологическая схема получения 1,3-диоксолана необходимой чистоты для синтеза изопрена.

В пятой главе приведено описание технологических особенностей синтеза изопрена взаимодействием 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии катионообменных смол. Предложена принципиальная технологическая схема процесса.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.т.н. Ликумовичу А.Г., д.х.н. Левину Я.А. за помощь в обсуждении полученных результатов, сотрудникам лабораторий НТЦ ОАО «НКНХ» и ЦЗЛ ООО «Тольяттикаучук» за помощь в проведении экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

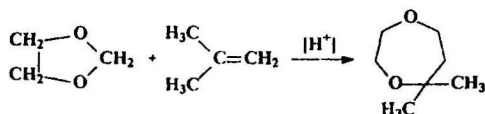
В основе рассматриваемого метода синтеза изопрена лежит идея замены 37-40% раствора формальдегида на соединение – источник формальдегида, которое не содержит воду и таким образом исключает или сводит к миниму-

му содержание воды в реакционной массе синтеза изопрена. В качестве такого соединения был выбран 1,3-диоксолан, который получается взаимодействием этиленгликоля и формальдегида и в кислой среде способен распадаться с образованием формальдегида.

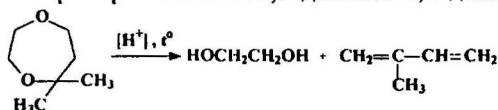
Синтез изопрена из 1,3-диоксолана и изобутилена или триметилкарбинола в реакторе

В основе синтеза изопрена взаимодействием 1,3-диоксолана и изобутилена предположительно лежат следующие реакции:

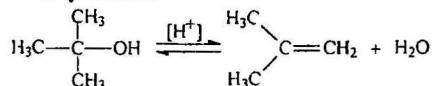
Получение 5,5-диметил-1,4-диоксепина из 1,3-диоксолана и изобутилена (ИБ)



Получение изопрена разложением 5,5-диметил-1,4-диоксепина



Первоначально проведенные исследования показали, что в реакционной массе, получаемой взаимодействием 1,3-диоксолана (1,3-ДО) и триметилкарбинола (ТМК) в присутствии неорганических кислот H_2SO_4 и H_3PO_4 содержится изопрен, однако промежуточное соединение диоксепин не обнаруживается, это свидетельствует о том, что вторая реакция протекает с высокой скоростью и образовавшийся диоксепин сразу разлагается с образованием этиленгликоля и изопрена. В качестве второго реагента возможно использование как изобутилена, так и триметилкарбинола, который в присутствии кислого катализатора при температуре выше 100°C подвергается дегидратации с образованием изобутилена



Использование неорганических кислот H_2SO_4 и H_3PO_4 имеет несколько недостатков: во-первых, происходит сильная коррозия оборудования, во-вторых, неорганическая природа определяет нерастворимость кислот в исходных реагентах и продуктах реакции. Поэтому в дальнейших исследованиях использовалась органическая кислота – пара-толуолсульфокислота (п-ТСК).

Синтез изопрена взаимодействием ТМК с 1,3-диоксоланом осуществляли в реакторе с перемешивающим устройством, обеспечивающим эффективное перемешивание реакционной массы. Анализ реакционной массы методом хромато-масс-спектрометрии показал, что ТМК и 1,3-диоксолан пол-

ностью не вступают в реакцию, и помимо изопрена образуется в сравнимых количествах целый ряд побочных продуктов: метилendigидропиран и метилтетрагидропиран, диметилдиоксан (ДМД), содимеры изопрена с изобутиленом и димеры изопрена.

Проведенные эксперименты показали, что в оптимальных условиях $T=140^{\circ}\text{C}$; $\tau = 90$ мин.; $[\text{п-ТСК}] = 0,048\%$ мольн. максимальный выход изопрена не превышал 16%.

Оказалось, что содержание воды в ТМК оказывает влияние на выход изопрена (табл. 1). Конверсия 1,3-диоксолана остается достаточно высокой - 90-95% и мало зависит от содержания воды. Увеличение содержания воды в ТМК приводит к снижению селективности процесса, а следовательно, и выхода изопрена по 1,3-диоксолану. В то же время увеличение мольного соотношения ТМК к 1,3-диоксолану приводит к повышению селективности процесса и выхода изопрена на загруженный 1,3-диоксолан.

Таблица 1 - Показатели синтеза изопрена из 1,3-диоксолана и ТМК различной концентрации. $T=140^{\circ}\text{C}$; $\tau = 90$ мин.; $[\text{п-ТСК}] = 0,048\%$ мольн.

| Показатель | [ТМК], % масс. | | | | |
|------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 99,9 | | 87,7 | | 80 |
| | Мольное отношение [ТМК]:[1,3-ДО] | | | | |
| | 1,4:1 | 1,2:1 | 1,2:1 | 1,1:1 | 1,2:1 |
| Конверсия, % | 91,6 | 92,8 | 93,4 | 93,6 | 92,3 |
| Селективность, % | 45,9 | 39,7 | 28,8 | 6,9 | 15,3 |
| Выход, % | 42,1 | 36,9 | 26,9 | 6,5 | 14,9 |

Использование изобутилена (ИБ) в качестве исходного реагента, позволило исключить присутствие воды в реакционной массе, и показало, что состав реакционной массы аналогичен составу продуктов в случае использования ТМК. Однако, при использовании изобутилена значительно сократилось количество пиранов, меньше образовалось ДМД, одновременно увеличилось количество содимеров изобутилена и изопрена и димеров изопрена, появлялись димеры изобутилена.

Исследование влияния мольного отношения 1,3-диоксолан – изобутилен на выход изопрена (рис. 1) показало что, с увеличением мольного отношения 1,3-диоксолан – изобутилен, выход изопрена (рис. 1, кривая 1) увеличивается, при этом увеличивается выход содимеров изобутилена с изопреном (рис. 1, кривая 3). Изобутилен также образует димеры, однако их количество мало меняется с увеличением мольного избытка изобутилена (рис. 1, кривая 2).

По-видимому, это связано с увеличением концентрации изобутилена в реакционной массе и последующим увеличением скорости реакции олигомеризации, которая прямо-пропорциональна концентрации мономеров.

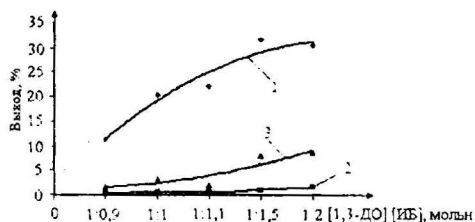


Рис. 1 - Зависимость выходов изопрена (1), димеров изобутилена (2), содимеров изобутилена (3) и изопрена от мольного отношения $[1,3-ДО]:[ИБ]$. $T = 140^{\circ}C$; $\tau = 120$ мин.; $[п-ТСК] = 0,048\%$ мольн.

При использовании гомогенных катализаторов возникает проблема их регенерации и повторного использования, кроме того, они вызывают сильную коррозию оборудования и находятся преимущественно в водной фазе, где и протекают основные химические реакции, что является одной из причин образования побочных продуктов.

В последнее время в промышленности взамен гомогенных кислых катализаторов используются гетерогенные катализаторы, среди которых широкое применение нашли катионообменные смолы. В качестве катионообменной смолы использовали Amberlyst 36dry, который относится к макропористым катионообменным смолам, что определяет его более низкое гидравлическое сопротивление. Кроме того, этот катионит отличается пониженным влагосодержанием, не требует предварительной подготовки и работает при температурах до $150^{\circ}C$, тогда как традиционные катионообменные смолы работают при $100-120^{\circ}C$.

Синтез изопрена в присутствии Amberlyst 36dry осуществляли в следующих условиях $[ИБ]:[1,3-ДО] = 1,5:1$, мольн.; $T = 120^{\circ}C$; $[Amberlyst\ 36dry] = 5\%$ масс. Состав продуктов синтеза изопрена из 1,3-диоксолана и изобутилена на катализаторе Amberlyst 36dry отличается от такого же на п-ТСК. Изобутилен и 1,3-диоксолан не достигают полного превращения. Снижается содержание пиранов по сравнению с использованием п-ТСК, увеличивается количество содимеров изобутилена и изопрена, димеров как изопрена, так и изобутилена. Содержание диметилдиоксана в реакционной массе незначительно.

Исследование процесса во времени (рис. 2, 3) показало, что выход изопрена в интервале от 30 до 120 минут практически не меняется и составляет около 10%. Однако, с увеличением времени реакции наблюдается повышение выхода тяжелого остатка. Конверсия 1,3-диоксолана практически не меняется во времени.

Увеличение времени реакции приводит к снижению выхода содимеров изобутилена и изопрена (рис. 3, кривая 2), выхода димеров изобутилена (рис. 3, кривая 1).

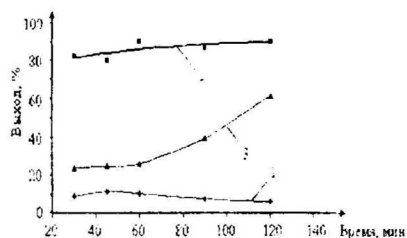


Рис. 2 - Зависимость выхода изопрена (1), тяжелого остатка (3) и конверсии 1,3-диоксолана (2) от времени реакции. $[ИБ]:[1,3-ДО] = 1,5:1$, мольн.; $T = 120^{\circ}C$; $[Amberlyst\ 36dry] = 5\%$ масс.

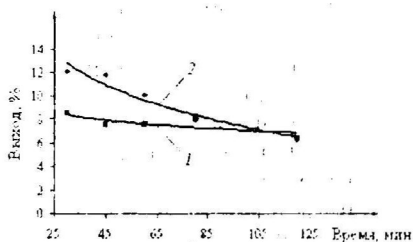


Рис. 3 - Зависимость выхода димеров изобутилена (1), содимеров изобутилена и изопрена (2) от времени реакции. $[ИБ]:[1,3-ДО] = 1,5:1$, мольн.; $T = 120^{\circ}C$; $[Amberlyst\ 36dry] = 5\%$ масс.

Выход олигомеров снижается с течением времени, а выход тяжелого остатка увеличивается, что связано с образованием в реакционной массе более тяжелых продуктов — $C_{14}-C_{22}$.

Из этого следует, что изобутилен и образующийся изопрен в кислой среде вступают в побочные реакции образования пиранов, метилизопропилкетона, амиленовых спиртов, олигомеризации и смолообразования, что приводит к снижению выхода изопрена. Основными побочными реакциями являются процессы олигомеризации и смолообразования. Были рассмотрены два возможных решения данной проблемы:

1. проведение синтеза в присутствии ингибиторов нежелательной полимеризации;

В качестве ингибиторов использовали соединения различной природы: ИПОН-2101 — применяемый в процессах выделения диеновых мономеров, в частности изопрена, и Полигارد (тринонилфенилфосфит).

Ингибиторы нежелательной полимеризации предотвращают димеризацию изобутилена (рис. 4), а также заметно снижают количество содимеров изопрена и изобутилена, оказывая незначительное влияние на образование димеров изопрена. Эффективным проявил себя ИПОН-2101 при концентрации 0,5% масс.

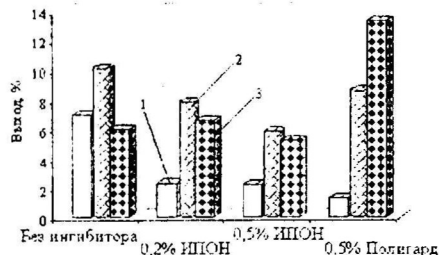


Рис. 4 - Влияние ингибиторов нежелательной полимеризации на выхода димеров изопрена (3) и изобутилена (2), содимеров изопрена и изобутилена (1). $[ИБ]:[1,3-ДО] = 1,5:1$, мольн.; $T = 120^{\circ}C$; $\tau = 45$ мин.; $[Amberlyst\ 36dry] = 5\%$ масс.

2. использование растворителя, селективно растворяющего углеводороды и выводящего изопрен из фазы кислого катализатора.

К инертному растворителю, используемому в синтезе изопрена, был сформулирован ряд требований:

1. химическая инертность;
2. способность хорошо растворять изобутилен и изопрен;
3. неполярность;
4. такая температура кипения, которая позволяет легко отделять его от изопрена и в тоже время не требует больших расходов на его регенерацию.

Этим требованиям удовлетворяет н-гексан, который и был использован в качестве растворителя.

При введении в реакционную массу растворителя выход побочных продуктов сократился (табл. 2). Димеры изобутилена не образовались, а содержание димеров изопрена и содимеров изобутилена и изопрена значительно снизилось. Содержание тяжелого остатка в реакционной массе также снизилось.

Таблица 2 - Состав продуктов синтеза изопрена из изобутилена и 1,3 – диоксолана в отсутствие и в присутствии н-гексана. [ИБ]:[1,3-ДО] = 1,5:1, мольн.; T = 90°C; τ = 45 мин.; [Amberlyst 36dry] = 5% мас.

| Концентрация н-гексана, % масс. | 0,00 | 50,00 | 75,00 |
|---------------------------------|-----------------------|--------|--------|
| Наименование продукта | Концентрация, % масс. | | |
| Изобутилен | 33,05 | 38,86 | 42,87 |
| Изопрен | 6,85 | 7,06 | 6,92 |
| 1,3-диоксолан | 6,66 | 12,17 | 21,48 |
| C ₈ H ₁₆ | 5,06 | 0,00 | 0,00 |
| C ₉ H ₁₆ | 4,39 | 1,96 | 1,04 |
| C ₁₀ H ₁₆ | 0,69 | 0,51 | 0,32 |
| Диметоксизтанол | 0,06 | 6,71 | 5,29 |
| Σ предшественников изопрена | 40,65 | 30,87 | 20,88 |
| Тяжелый остаток | 2,57 | 1,86 | 1,2 |
| Итого | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Это обусловлено тем, что введение инертного растворителя приводит к выводу мономеров – изобутилена и изопрена из фазы с кислым катализатором и ослаблению побочных реакций олигомеризации и смолообразования.

Максимальный выход изопрена на катализаторе Amberlyst 36dry составил 13,35% при использовании в качестве сырья для синтеза изопрена изобутилена.

Использование ТМК представляется более целесообразным с экономической точки зрения, поскольку изобутилен выделяют из фракции C₄ углеводородов последовательной гидратацией-дегидратацией через образование ТМК осуществляемой на катионообменных смолах.

Для выбора оптимальной марки катионообменной смолы при взаимодействии триметилкарбинола с 1,3-диоксоланом были использованы катионообменные смолы разных марок: KCM-2, Amberlyst 36 WET, lewatit k1481, lewatit k2420, lewatit k2640, lewatit k2620, PUROLITE CT 275, AMBERLYST 15.

Синтез изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии разных марок катионообменных смол осуществляли в следующих условиях: [1,3-ДО]:[ТМК] = 1:2,5 мольн.; $T=120^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120$ мин.

Конверсия 1,3-диоксолана (табл. 3) на всех марках катионообменных смол была примерно одинаковая и составляла 96-99%.

Наиболее высокие показатели выход изопрена 54,7% и селективность 55,5% оказались у катализатора lewatit k1481. Все использованные катионообменные смолы обладали близкой статической обменной ёмкостью. Очевидно, высокая активность катализатора lewatit k1481 обусловлена более высокой его дисперсностью. В отличие от всех других катализаторов имеющих форму гранул, он представлял собой мелкодисперсный порошок.

Таблица 3 - Показатели синтеза изопрена на сульфокатионитах. [1,3-ДО]:[ТМК] = 1:2,5 мольн.; $T=120^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120$ мин

| | A | B | C | D | E | F | G | H |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Конверсия 1,3-ДО, % | 97,3 | 96,8 | 98,5 | 97,9 | 99,2 | 98,6 | 98,6 | 98,6 |
| Селективность, % | 49,9 | 30,9 | 55,5 | 36,4 | 44,6 | 30,7 | 34,5 | 38,9 |
| Выход изопрена, % | 48,6 | 29,9 | 54,7 | 35,7 | 44,3 | 30,2 | 34,0 | 38,4 |

KCM-2 (A), Amberlyst 36 WET (B), lewatit k1481 (C), lewatit k2420 (D), lewatit k2640 (E), lewatit k2620 (F), PUROLITE CT 275 (G), Amberlyst 15 wet (H).

Повышение концентрации катализатора lewatit k1481 от 2,5 до 7,5% масс приводит к увеличению выхода изопрена (рис. 5, кривые 1-3). Однако дальнейшее увеличение концентрации катализатора до 10% масс. (рис. 5, кривая 4) приводит к снижению выхода изопрена, что свидетельствует об усилении побочных реакций. Увеличение продолжительности реакции до 60 минут ведёт к росту выхода изопрена, а дальнейшее увеличение времени до 80 минут и больше к его падению. Максимальный выход изопрена – 65,85% достигается при концентрации катализатора 7,5% масс. и времени реакции 60 минут. При этом, с увеличением концентрации катализатора, скорость расходования ТМК в реакционной массе возрастает, но ТМК во всех случаях не расходуется полностью. Это обусловлено тем, что ТМК берётся в избытке по отношению к 1,3-диоксолану.

1,3-Диоксолан в условиях кислотного катализа при повышенных температурах подвергается гидролизу с образованием этиленгликоля и формальдегида, который и вступает в реакцию (рис. 6).

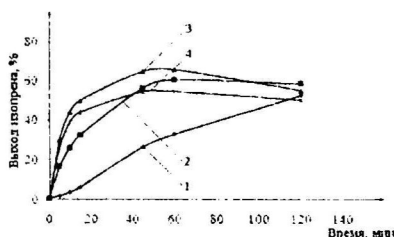


Рис. 5 - Влияние концентрации катализатора lewatit k1481 на выход изопрена. [ТМК]:[1,3-ДО] = 2,5:1 мольн.; $T = 120^{\circ}\text{C}$; $\tau = 120$ мин. [lewatit k1481], %масс.: 2,5(1); 5(2); 7,5(3); 10(4).

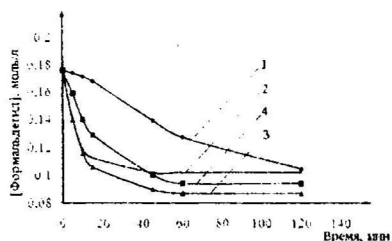


Рис. 6 - Расходование формальдегида в синтезе изопрена при использовании катализатора lewatit k1481. [ТМК]:[1,3-ДО] = 2,5:1 мольн.; $T = 120^{\circ}\text{C}$; $\tau = 120$ мин. [lewatit k1481], %масс.: 2,5(1); 5(2); 7,5(3); 10(4).

Начальные скорости расходования формальдегида (рис. 6 и табл. 4), рассчитанные по кривым расходования формальдегида во времени, увеличиваются с ростом концентрации катализатора lewatit k1481 от 2,5 до 7,5% масс.

Таблица 4 - Показатели синтеза изопрена из триметилкарбинола и 1,3 – диоксолана. [ТМК]:[ДО] = 2,5:1 мольн.; $T = 120^{\circ}\text{C}$; $\tau = 120$ мин.; катализатор lewatit k1481

| Наименование показателя | [lewatit k1481], % масс. | | | |
|---|--------------------------|------|------|------|
| | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 |
| Начальная скорость расходования формальдегида, 10^{-6} моль/л·с | 15 | 54 | 103 | 88 |
| Конверсия, % | 98,9 | 99,4 | 99,4 | 99,5 |
| Селективность, % | 36,0 | 61,0 | 66,3 | 54,6 |
| Выход, % | 34,7 | 60,7 | 65,9 | 54,6 |

При дальнейшем увеличении концентрации катализатора от 7,5 до 10% масс. начальная скорость реакции незначительно снижается, что может быть обусловлено тем, что образование изопрена протекает медленнее, чем дегидратация изобутилена и гидролиз 1,3-диоксолана при увеличении количества катализатора, образовавшийся формальдегид накапливается на катализаторе и не вступает в реакцию образования изопрена.

Увеличение мольного отношения ТМК – 1,3-диоксолан от 2,5:1 до 4,5:1, соответственно, (рис. 7: кривые 1-3), приводит к росту выхода изопрена с 60 до 80% при времени реакции 60 минут, что коррелирует с проведенными исследованиями на гомогенных катализаторах. Однако при дальнейшем увеличении мольного отношения до 6:1 (рис. 7: кривая 4), выход изопрена сни-

жается, что свидетельствует об усилении протекания побочных реакций олигомеризации изопрена.

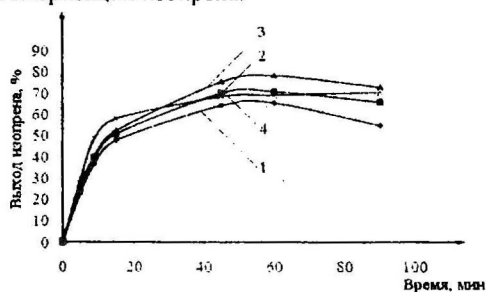


Рис. 7 – Зависимость выхода изопрена от времени реакции при различных мольных соотношениях ТМК:1,3-диоксолан: 2,5:1(1); 3,5:1(2); 4,5:1(3); 6:1(4). $T = 120^{\circ}\text{C}$; $\tau = 90$ мин; $[\text{lewatit k1481}] = 7,5\%\text{масс.}$

Такой характер зависимости может быть связан с тем обстоятельством, что концентрация ТМК в этих же условиях снижается в первые 15-20 минут реакции (рис. 8), а затем мало меняется, в то же самое время кривые накопления изобутилена (рис. 9) демонстрируют увеличение концентрации изобутилена в первые 20 минут, а затем очевидно наступает равновесие реакции дегидратации ТМК в *i*-бутен.

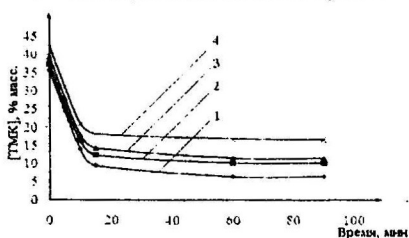


Рис. 8 – Изменение концентрации ТМК в реакционной массе во времени при различных мольных соотношениях ТМК:1,3-диоксолан: 2,5:1(1); 3,5:1(2); 4,5:1(3); 6:1(4). $T = 120^{\circ}\text{C}$; $\tau = 90$ мин; $[\text{lewatit k1481}] = 7,5\%\text{масс.}$

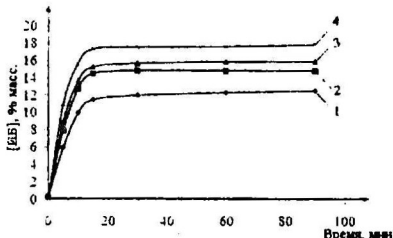


Рис. 9 – Изменение концентрации изобутилена в реакционной массе во времени при различных мольных соотношениях ТМК:1,3-диоксолан: 2,5:1(1); 3,5:1(2); 4,5:1(3); 6:1(4). $T = 120^{\circ}\text{C}$; $\tau = 90$ мин; $[\text{lewatit k1481}] = 7,5\%\text{масс.}$

Таким образом, в подобранных оптимальных условиях на катализаторе lewatit k1481, конверсия 1,3-диоксолана составила 99%, селективность процесса по изопрену – 79,8% и выход изопрена составил 78,9%.

Несмотря на то, что lewatit k1481 проявил высокую активность, его высокая дисперсность затрудняла проведение процесса, а также отделение реакционной массы от катализатора. В дальнейших экспериментах был использован катализатор КСМ-2, также проявивший высокую активность (рис. 10).

С увеличением температуры процесса с 90 до 120°C (рис. 10, кривые 1-3), выход изопрена увеличивался и достигал максимального значения 92,9% при времени реакции 90 минут.

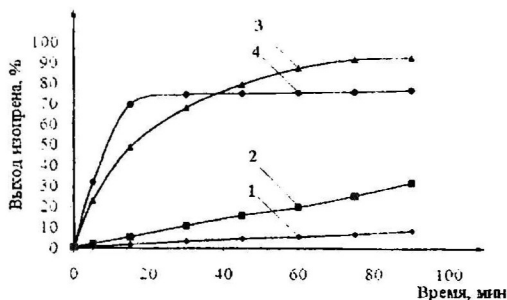


Рис. 10 – Зависимость выхода изопрена от времени реакции при различной температуре, °С.: 90(1); 100(2); 120(3); 140(4). [ТМК]:[ДО] = 4,5:1 моль, τ = 90 мин., [КСМ-2] = 7,5 % масс.

С увеличением температуры ведения процесса до 140°C (рис. 10, кривая 4) наблюдалось снижение выхода изопрена, что обуславливалось усилением протекания побочных реакций олигомеризации изопрена.

Была рассчитана энергия активации синтеза изопрена, которая составила $E_a=62,7$ кДж/моль. Значение энергии активации свидетельствует о том, что на лимитирующей стадии реакции образуются высокореакционноспособные интермедиаты, в нашем случае это является косвенным подтверждением образования карбкатионов на стадии получения 5,5-диметил-1,4-диоксепина. Некоторые детали механизма образования изопрена через 5,5-диметил-1,4-диоксепин были также подтверждены квантово-химическими расчетами.

Анализ закономерностей синтеза изопрена взаимодействием 1,3-диоксолана с ТМК в присутствии различных марок катионообменных смол, показал, что максимальный выход изопрена – 92,9% на загруженный 1,3-диоксолан, при конверсии последнего – 99,4% и селективности по изопрену – 93,5% достигается при следующих условиях: [ТМК]:[1,3-ДО] = 4,5:1 моль, время синтеза 90 мин., [КСМ-2] = 7,5 % масс., $T = 120^\circ\text{C}$, [н-гексан] = 40% масс.

Оценка влияния чистоты 1,3-диоксолана на синтез изопрена.

В зависимости от области применения 1,3-диоксолана, к его чистоте предъявляются различные требования. 1,3-Диоксолан ранее не использовали в синтезе изопрена, необходимо было оценить возможное влияние примесей. Основными примесями в 1,3-диоксолане являются метанол и диэтиленгликоль.

Содержание диэтиленгликоля в 1,3-диоксолане невелико и составляет порядка 0,5% масс.

Проведенные исследования (табл. 5) показали, что содержание метилового спирта в 1,3-диоксолане в интервале концентраций от 0,61 до 8% масс. не оказывает существенного влияния на выход изопрена, образующегося при взаимодействии 1,3-диоксолана с триметилкарбинолом.

Таблица 5 – Синтез изопрена из 1,3-диоксолана с различным содержанием метилового спирта и ТМК. [1,3-ДО]:[ТМК] = 2:1, мольн., [н-гексан] = 75% масс., T= 120 °С, τ=120 мин; [п-ТСК] =0,048% мольн.

| Концентрация метанола в 1,3-диоксолане, % масс. | Конверсия 1,3-диоксолана, % | Селективность, % | Выход изопрена, % |
|---|-----------------------------|------------------|-------------------|
| 0,61 | 95,1 | 52,0 | 49,45 |
| 2,48 | 94,9 | 55,12 | 52,31 |
| 4,0 | 96,2 | 54,2 | 52,14 |
| 8,0 | 95,8 | 52,8 | 50,58 |

Вода, содержащаяся в исходном 1,3-диоксолане, на уровне 3-8 % масс., также не оказывает отрицательного влияния на выход изопрена, поскольку вода вводится в процесс с ТМК.

В синтезе изопрена образуется этиленгликоль, который целесообразно использовать в качестве рециклового потока для получения 1,3-диоксолана (табл. 6).

Таблица 6 – Характеристика этиленгликоля, выделенного из реакционной массы синтеза изопрена.

| Наименование продукта | Промышленный образец, % масс. | Рецикловый образец, % масс |
|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Этиленгликоль | 99,78 | 92,77 |
| Диэтиленгликоль | 0,05 | 0,78 |
| Полиэтиленгликоли | 0,17 | 1,67 |
| 2-тетрабутоксизтанол | - | 2,35 |
| Диэтиловый эфир диэтиленгликоля | - | 2,43 |
| Итого | 100 | 100 |

Выделенный из реакционной массы этиленгликоль (табл. 6) отличается по составу от промышленного образца несколько большим содержанием диэтиленгликоля и полиэтиленгликолей, а также эфиров этиленгликоля: 2-тетрабутоксизтанол и диэтилового эфира диэтиленгликоля.

1,3-Диоксолан, полученный из рециклового этиленгликоля, с массовым содержанием основного вещества 95,6% масс., был использован в качестве исходного сырья в синтезе изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола. Синтез осуществляли в присутствии катализатора [Iewatit k1481] = 7,5% масс., [н-гексана] = 40% масс., [ТМК]:[1,3-ДО] = 4,5:1 мольн., T = 120 °С, τ = 90 мин. Проведенные эксперименты показали, что 1,3-диоксолан, полученный из рециклового этиленгликоля пригоден для получения изопрена.

Технологические аспекты синтеза изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола

Оценка возможности многократного использования катализатора КСМ-2, показала (рис. 11), что на протяжении 10 циклов использования активность катализатора КСМ-2 не меняется и выход изопрена остается на одном уровне.

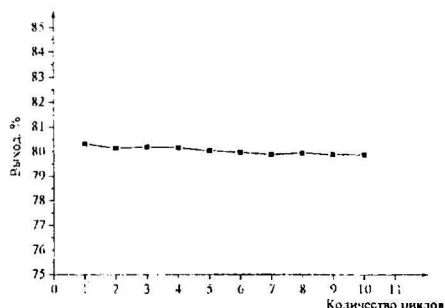


Рис. 11 – Влияние количества циклов использования катализатора КСМ-2 на выход изопрена. [ТМК]:[ДО] = 4,5:1 мольн., τ = 60 мин., [КСМ-2] = 7,5 % масс., T = 120°С.

Были проведены исследования по выделению изопрена, и его предшественников из реакционной массы.

Хроматографический анализ выделенного изопрена (табл. 7) показал, что в выделенном дистилляте помимо изопрена, присутствуют примеси метанола, который попадает в реакционную массу вместе с 1,3-диоксоланом, непрореагировавшего изобутилена, ТМК и н-гексана в незначительных количествах.

Таблица 7 – Состав дистиллята реакционной массы изопрена

| Наименование продукта | Концентрация, % масс. |
|-----------------------|-----------------------|
| Метанол | 0,06 |
| Изобутилен | 2,36 |
| Изопрен | 96,80 |
| Триметилкарбинол | 0,45 |
| Н-гексан | 0,34 |
| Итого | 100 |

В промышленности при синтезе изопрена из формальдегида и изобутилена образуется реакционная масса аналогичного состава. Поэтому в разработанном процессе получения изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола выделение изопрена полимеризационной чистоты не требует разработки нового узла выделения изопрена.

Анализ реакционной массы синтеза изопрена методом хромато-масс-спектрометрии показал, что в реакционной массе присутствуют пираны,

ДМД, амиленовые спирты, метилизопропилкетон, то есть так называемые предшественники изопрена.

Фракция содержащая ДМД, метилизопропилкетон, пираны, амиленовые спирты выделялась методом дистилляции из реакционной массы. Полученный дистиллят, подвергался разложению в тех же условиях, при которых проводился синтез изопрена: $T = 120^{\circ}\text{C}$, $\tau = 90$ мин., $[\text{КСМ-2}] = 7,5\%$ масс., $[\text{n-гексан}] = 40\%$ масс.

Общий выход изопрена с учетом разложения его предшественников увеличивается на 2,9%.

На основе проведенных исследований был рассчитан материальный баланс, определены расходные коэффициенты и разработана блок-схема производства синтеза изопрена из триметилкарбинола и 1,3-диоксолана (рис. 12).

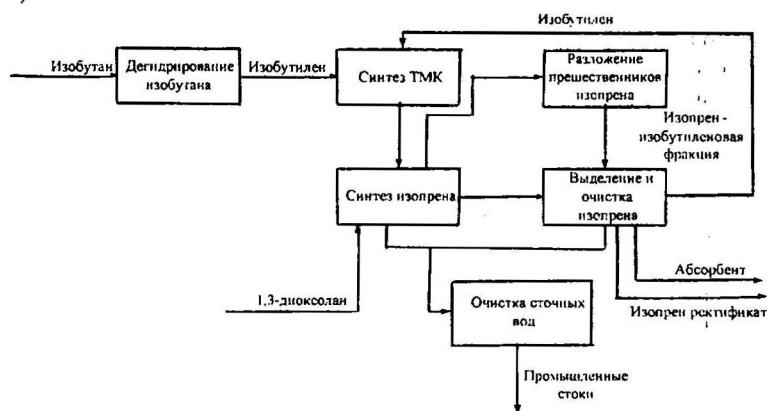


Рис. 12 – Блок схема производства изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола

На основе составленной блок-схемы и материального баланса процесса была рассчитана себестоимость 1 тн изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола.

Как следует из данных таблицы 8 себестоимость изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола ниже себестоимости изопрена получаемого из изопентана, ДМД (ООО «Тольяттикаучук»), «одностадийным» способом (ОАО «НКНХ»).

Таблица 8 – Сравнение себестоимости 1тн изопрена

| Наименование способа получения | Себестоимость, тыс. руб. |
|--|--------------------------|
| Изопрен, получаемый дегидрированием изопентана | ≈ 46 |
| Изопрен из ДМД (ООО «Тольяттикаучук») | ≈ 42 |
| Изопрен «одностадийный» (ОАО «НКНХ») | ≈ 38 |
| Изопрен из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола | ≈ 32,8 |

При сравнении с «одностадийным» способом получения изопрена реализованном на ОАО «НКНХ» при производительности 75000 тн/год расчетный предполагаемый экономический эффект составит 390 млн. руб/год.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан одностадийный энергосберегающий метод получения изопрена взаимодействием 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии кислых катализаторов.

2. Определены оптимальные условия синтеза изопрена с использованием катионообменной смолы КСМ-2: [ТМК] : [ДО] = 4,5:1 моль, время синтеза 90 мин., [КСМ-2] = 7,5 % масс., $T = 120^{\circ}\text{C}$, [н-гексан] = 40% масс., при которых достигается выход изопрена - 92,9% на загруженный 1,3-диоксолан, конверсия 1,3-диоксолана – 99,4% и селективность по изопрену – 93,5%.

3. Методом хромато-масс-спектрометрии, показано что, наряду с изопреном основными компонентами реакционной массы, образующейся при взаимодействии 1,3-диоксолана и триметилкарбинола, являются его предшественники (метилизопропилкетон, пираны, амиленовые спирты), разложением которых выход изопрена может быть увеличен на 2,9%.

4. Установлено, что проведение синтеза изопрена в присутствии инертного растворителя – н-гексана, уменьшает долю побочных реакций и приводит к снижению выхода олигомеров изобутилена и изопрена.

5. Показано, что при увеличении концентрации катализатора с 2,5 до 7,5% масс., начальная скорость расходования формальдегида увеличивается в 10 раз. Рассчитана энергия активации синтеза изопрена, равная 62,5 кДж/моль, что свидетельствует о том, что на лимитирующей стадии реакции образуются высокореакционноспособные интермедиаты.

6. Показана возможность рецикла этиленгликоля, выделяемого из реакционной массы синтеза изопрена, в качестве исходного сырья в синтезе 1,3-диоксолана.

7. Разработана блок-схема процесса получения изопрена, рассчитан материальный баланс, определены расходные коэффициенты. Показано, что себестоимость изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола ниже себестоимости изопрена получаемого из изопентана, ДМД (ООО «Тольяттикаучук»), «одностадийным» способом (ОАО «НКНХ»).

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов:

1. Вавилов Д.И. Синтез изопрена из 1,3-диоксолана и изобутилена [Текст] / Д.И. Вавилов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович, Я.А. Левин, Н.А. Барышникова // Журнал прикладной химии. – 2010. - 83. - №9. - С. 1499-1503.

2. Вавилов Д.И. Синтез мономера – изопрена для синтетических каучуков из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии твердых кислотных катализаторов [Текст] / Д.И. Вавилов, Р.Р. Зиннуров, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, Я.А. Левин // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т.21. – №7 – С.83-86.

Тезисы и материалы докладов научных конференций

1. Вавилов Д.И. Получение изопрена взаимодействием триметилкарбинола и 1,3-диоксолана в присутствии кислого катализатора [Текст] / Д.И. Вавилов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Материалы конкурса на лучшую работу студентов и аспирантов «VIII Республиканская школа студентов и аспирантов «Жить в XXI веке». – Казань, 2008. – С. 27-29.

2. Вавилов Д.И. Исследование влияния марки гетерогенного катализатора на синтез изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола [Текст] / Д.И. Вавилов, Н.Л. Ковригин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // Тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – Казань, 2009. – С. 51.

3. Вавилов Д.И. Разработка экологичной и энергосберегающей технологии синтеза изопрена из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола [Текст] // Материалы научно-практической конференции студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города». – Казань, 2009. – С. 12-13.

4. Вавилов Д.И. Получение изопрена взаимодействием триметилкарбинола и 1,3-диоксолана в присутствии кислого катализатора [Текст] // Материалы IV международной студенческой научно-практической конференции «Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях». – Чистополь, 2009. – Т.1. – С.102-103.

5. Вавилов Д.И. Синтез 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена) взаимодействием 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии кислых катализаторов [Текст] / Д.И. Вавилов, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, Я.А. Левин // Тезисы докладов всероссийской молодежной конференции школы посвященной 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века». – Санкт-Петербург, 2010. – С.28.

6. Ахмедьянова Р.А. Новые методы синтеза изопрена из изобутана и метанола [Текст] / Р.А. Ахмедьянова, Д.И. Вавилов, К.Е. Буркин, А.Г. Лиакумович, Я.А. Левин // Инновации РАН-2010: материалы ежегодной научно-практической конференции. – Казань, 2010 – С.8-10.

7. Вавилов Д.И. Ингибирование олигомеризации непредельных углеводородов в синтезе изопрена из 1,3-диоксолана и изобутилена [Текст] / Д.И. Вавилов, Р.А. Ахмедьянова // Сборник трудов регионального фестиваля сту-

10-
денческой молодежи «Человек. Гражданин. Ученый». – Чебоксары, 2010.- С.212.

8. Вавилов Д.И. Влияние примесей в 1,3-диоксолане на синтез изопрена [Текст] / Д.И. Вавилов, Р.Р. Зинуров, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, Я.А. Левин // Сборник материалов всероссийской научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». – Казань, 2010. - С. 48.

Соискатель



Д.И. Вавилов

Заказ № **304**

Офсетная лаборатория КГТУ

Тираж 100 экз.

420015, Казань, К.Маркса, 68